

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 1 日 (01.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/080272 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C01G 23/02, 35/02, C01B 33/107
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/002594
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 18 日 (18.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2004-046090 2004 年 2 月 23 日 (23.02.2004) JP  
特願 2004-335734 2004 年 11 月 19 日 (19.11.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東邦チタニウム株式会社 (TOHO TITANIUM CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 3 番 5 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 深澤 英一 (FUKASAWA, Eichi) [JP/JP]; 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 3 番 5 号 東邦チタニウム株式会社内

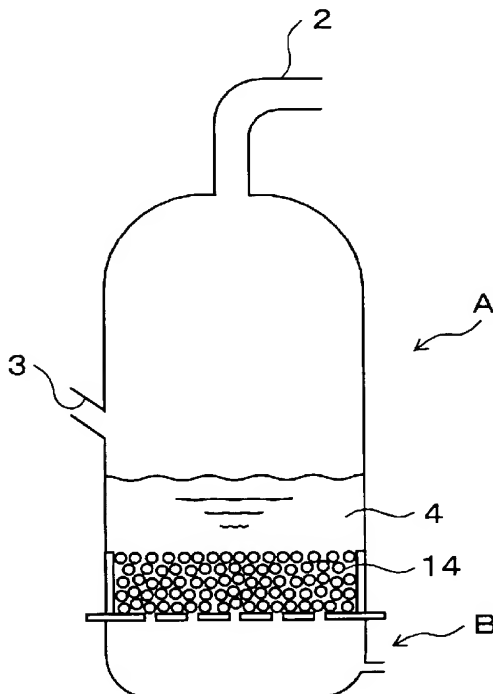
Kanagawa (JP). 荒井 文人 (ARAI, Fumito) [JP/JP]; 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 3 番 5 号 東邦チタニウム株式会社内 Kanagawa (JP). 山本 仁 (YAMAMOTO, Masashi) [JP/JP]; 〒2538510 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎三丁目 3 番 5 号 東邦チタニウム株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 末成 幹生 (SUENARI, Mikio); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 6 番 1 3 号 アサコ京橋ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,

[続葉有]

(54) Title: APPARATUS FOR METAL CHLORIDE PRODUCTION

(54) 発明の名称: 金属塩化物の製造装置



(57) Abstract: Porous plate (13) is disposed between wind box (11) of dispersion board (B) and tubular vessel wall (12). Filling layer (14) of structure packed with ceramic particles such as those of fused silica is disposed on the porous plate (13) so as to fill the inside of the tubular vessel wall (12). The filling layer (14) is composed of ceramic particles, so that the corrosion wear by chlorine gas can be inhibited with the durability thereof enhanced. Further, a chlorine resisting member is disposed in adhering form on the internal surface of the tubular vessel wall (12), so that the corrosion wear by chlorine gas of the tubular vessel wall (12) can also be effectively inhibited. As a result, the damaging of the internal wall of chlorination furnace per se can be minimized, and the state of allowing chlorine gas to be uniformly dispersed and supplied to fluidized bed (4) composed of titanium ore and coke can be maintained for a prolonged period of time.

(57) 要約: 分散盤 B のウインドボックス 11 と筒状容器壁 12 との間に多孔板 13 が設けられている。多孔板 13 の上には、筒状容器壁 12 の内側を埋めるようにして、溶融シリカ等のセラミック粒子が充填された構成を有する充填層 14 が形成されている。充填層 14 は、セラミック粒子により構成されるので、塩素ガスにより腐蝕損耗が抑制され、また耐久性も向上する。さらに、筒状容器壁 12 の内面には耐塩素部材が密着配置されているため、筒状容器壁 12 の塩素ガスによる腐蝕損耗も効果的に抑制できる。その結果、塩化炉本体の内壁損傷が少なく、チタン鉱石とコークスからなる流動層 4 に対して塩素ガスの均一な分散供給状態が長期間にわたり維持される。

WO 2005/080272 A1



SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### 金属塩化物の製造装置

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、塩化炉内において、金属酸化物または金属からなる原料と塩素ガスを接触させて塩素化することにより製造する金属塩化物の製造装置に係り、特に、金属塩化物の製造装置である塩化炉に配設された分散盤の構造に関する。

#### 背景技術

- [0002] 金属塩化物の一つである四塩化チタンは、スポンジチタンや酸化チタンの製造、あるいは電子材料の原材料として幅広く使用されており、前述した塩化炉を用いて効率良く製造されている。
- [0003] このような四塩化チタンの製造装置は、塩化炉の底部に、塩素ガスを分散させるための分散盤が配置された構成となっている。原料であるチタン鉱石とコークスは、塩化炉の側部に設けられた原料供給口から供給され、分散盤の直上に流動層を形成する。このチタン鉱石とコークスからなる流動層中に、分散盤を通して塩素ガスが供給され、原料中のチタン鉱石は、流動層内で塩素ガスと接触して塩素化され四塩化チタンガスになる。
- [0004] 塩素化反応で生成した四塩化チタンガスは、塩化炉の頂部から冷却工程に移送されて、そこで四塩化チタンの沸点近傍まで連続的に冷却される。塩化炉で生成した四塩化チタンガス中には、チタン鉱石中の不純物に起因する塩化鉄や塩化ケイ素等の不純物ガスも含まれており、四塩化チタンガスの沸点近傍まで冷却される間に、これらの不純物ガスが凝縮分離される。不純物ガスが分離された四塩化チタンガスは更に沸点以下まで冷却されて液状四塩化チタンとして回収される。
- [0005] 上記のような流動化学反応装置に使用される分散盤としては、特許文献1に開示されているような多数の通気孔を備えた形式のもの（以下、「ノズルタイプ」と呼ぶ場合がある。）や、特許文献2に開示されているシリカのようなセラムクス粒子を充填して構成されている形式（以下、「充填層タイプ」と呼ぶ場合がある。）の分散盤が知られている。

- [0006] ノズルタイプの分散盤では、塩素ガスを噴出させる通気孔に不純物が付着した場合、その不純物によって塩素ガスの分散が不均一となるため、塩素ガスと原料との反応が充分に行われないことがあった。これに対して、充填層タイプの分散盤では、ノズルタイプのような不純物による通気孔の閉塞という問題がないので、この形式の分散盤が好んで用いられている。
- [0007] しかしながら、充填層タイプの分散盤においても、使用を継続していくうちに、充填層を構成する前記のシリカが高温の塩素ガスにより腐蝕損耗を受けて崩壊・飛散し、塩素ガスの分散劣化を招く場合があり、改善が求められていた。
- [0008] また、分散盤周囲には充填層を保持するための筒状の容器壁が設けられており、この容器壁も塩化炉の運転を継続するうちに腐蝕損耗を受ける場合があった。分散盤周囲に設けた容器壁が腐蝕損耗を受けると、充填層の形状が崩れて塩素ガスの分散性に偏りを生じて、分散盤上方空間を取り囲む塩化炉本体の内壁を構成する耐火物まで腐蝕されることがあり、この点からも改善が求められていた。
- [0009] このような問題に対する解決策として、純度99.5%でしかも気孔率が1.5%程度の溶融シリカ粒で構成した耐火煉瓦に関する技術が公開されている(例えば、特許文献3参照)。しかしながら、この煉瓦を四塩化チタン製造用塩化炉の分散盤の充填層に用いたとしても、高温の塩素ガスや鉍石粒子の磨耗による損耗が顕著であり、長期に亘り安定した運転を継続することが難しい状況にあった。また、分散盤の充填層を保持するための容器壁の内部に適用した場合にも割れが発生して長寿命運転の障害になっていた。
- [0010] このように四塩化チタンを長期間にわたって安定的かつ効率的に製造することができるとような塩素ガス供給用分散盤が望まれていた。
- 特許文献1:特開平10-180084号公報  
特許文献2:実開平63-115435号公報  
特許文献3:特開平01-282148号公報
- 発明の開示
- 発明が解決しようとする課題
- [0011] したがって、本発明は塩素ガス分散盤の耐久性を向上させることができ、これにより

四塩化チタンを長期間にわたって安定的かつ効率的に製造することができる金属塩化物の製造装置の提供を目的としている。

#### 課題を解決するための手段

[0012] 前記した課題を解決すべく鋭意検討を重ねてきたところ、分散盤内に配置した充填層を高純度でしかも気孔率の小さいセラミック材料からなる固体粒子で構成することにより、前記課題を効果的に解決できることを見出し本発明を完成するに至った。また、前記分散盤の充填層を保持する容器壁内面にも高純度のセラミック材料で構成した耐塩素部材を密着配置することにより、前記の課題を効率よく解決できることも見出した。

[0013] すなわち、本発明の金属塩化物の製造装置は、金属酸化物または金属を含む原料(以下、単に「原料」と呼ぶ場合がある。)に塩素ガスを接触させ、塩素化することにより製造する金属塩化物の製造装置であって、原料が塩素ガスにより塩素化される塩化炉と、この塩化炉内に配設されるとともに、原料に対して塩素ガスを分散して供給するための分散盤とを備え、この分散盤は、高純度のセラミック材料からなる固体粒子の充填層を備えたことを特徴としている。

また、前記分散盤の周囲に設けた筒状の容器壁の内面に、耐塩素部材を密着配置したことを特徴とするものである。

[0014] 本発明に係る金属塩化物の製造装置では、塩化炉に設けた分散盤の充填層を構成する固体粒子の気孔率が0.1%以下であって、しかも純度99.5%以上のセラミック材料からなるため、装置の使用を重ねても塩素ガスによる充填層の腐蝕損耗を効果的に抑制することができる。また、分散盤の周囲に設けた容器壁の内面にも耐塩素部材を密着配置するために、塩化炉の長期使用においても、分散盤の容器壁が直接塩素ガスにより腐蝕損耗を受けるという事態も回避することができる。

[0015] その結果、原料層中に供給される塩素ガスの分散性を長期間にわたり安定保持することができる。また、分散盤上部に流動層を形成させて塩素化反応を行わせる場合にも、該流動層を保持する塩化炉本体の内壁に対する塩素ガスの腐蝕損耗も効果的に抑制することができるという効果を奏する。

[0016] さらに、原料と反応しないまま流動層から散逸する未反応塩素ガスの発生や流動

不良に伴う原料の飛散ロスも効果的に抑制することができる。その結果、金属塩化物の歩留まり低下や、排ガス処理コストの増加も効果的に抑制することができる。

- [0017] 本発明に用いる分散盤には多数の孔を配置した多孔板を底部に配置することができる。このような多孔板を通じて塩素ガスを充填層に供給することにより、原料層に対して均一に塩素ガス供給することができ、これによって原料層を構成する原料に塩素ガスを効率よく分散供給することができる。

### 発明の効果

- [0018] 本発明の金属塩化物の製造装置によれば、塩化炉底部に設けた分散盤の充填層を構成するセラミック材料からなる固体粒子が緻密でしかも高い純度を有しているため、塩化炉の長期連続運転に対しても塩素ガスによる腐蝕損耗を効果的に防止することができ、その結果、塩化炉の長寿命化を図ることができる。
- [0019] また、分散盤の周囲に設けた容器壁の内面に耐塩素部材を密着配置するため、該容器壁の腐蝕損耗も効果的に抑制することができ、塩化炉本体の長寿命化を図ることもできる。

### 図面の簡単な説明

- [0020] [図1]本発明の一実施形態に係る四塩化チタンの製造装置に用いられる塩化炉の概略断面図である。
- [図2]本発明の一実施形態に係る四塩化チタンの製造装置の塩化炉に用いられる分散盤の拡大断面図である。
- [図3]本発明の他の実施形態に係る四塩化チタンの製造装置を示す概略断面図である。
- [図4]本発明の他の実施形態に係る四塩化チタンの製造装置を示す概略断面図である。
- [図5]図3、4および7におけるC-C線断面図である。
- [図6]本発明の耐塩素部材の配置方法を示す概略図である。
- [図7]本発明の他の実施形態に係る四塩化チタンの製造装置を示す概略断面図である。

### 符号の説明

[0021] A…塩化炉、2…排出管、4…流動層、B…分散盤、10…フランジ、11…ウインドボックス、11A…ノズル、12…ケーシング、13…多孔板、14…充填層、15…耐塩素部材

## 発明を実施するための最良の形態

### [0022] (1)実施形態の構成

以下、本発明の一実施形態について図面を参照して説明する。図1は、本発明に係る金属酸化物がチタン鉱石で、金属塩化物が四塩化チタンであり、塩化炉底部に流動層を形成させつつ塩素化反応を行わせる場合の一実施形態に係る四塩化チタンの製造装置に適用される塩化炉Aの概略構成を示す側断面図である。図2は、塩化炉Aの底部に設けられる分散盤Bの概略構成を示す拡大断面図である。

[0023] 塩化炉Aの頂部には、内部で生成された四塩化チタンガスを冷却系に導くための排出管2が設けられている。塩化炉Aの側部には、塩化炉Aの流動層4に原料(図示略)を供給する供給口3が形成されている。塩化炉Aの底部には、分散盤Bが取り付けられており、その直上部にチタン鉱石とコークスから構成された流動層4が形成される。

[0024] 図2に示す分散盤Bは、その底部を構成するウインドボックス11を備え、ウインドボックス11には、そこに塩素ガスを供給するためのノズル11Aが設けられている。ウインドボックス11の縁部には、分散盤Bの側部壁を構成する筒状容器壁12が設けられ、筒状容器壁12の下面にはフランジ10が装着されている。このフランジ10を介して分散盤Bは塩化炉Aの底部に係合接続されている。

[0025] ウインドボックス11の上面には、多数の孔を有する多孔板13がウインドボックス11の開口を覆うようにして設けられている。多孔板13の上には筒状容器壁12で囲まれた内部空間を埋めるように、セラミック製の固体粒子(以下、「セラミック粒子」と略称する)からなる充填層が形成されている。

[0026] このような分散盤Bを通じて分散盤Bの上部に形成された流動層4に塩素ガスが分散されて供給される。流動層4に供給された塩素ガスは、原料と反応して四塩化チタンガスを生成し、塩化炉頂部に設けた排出管2より冷却系に排出される。

[0027] ウインドボックス11、筒状容器壁12および多孔板13は、たとえば一般的な分散盤

で使用される炭素鋼あるいはステンレス鋼により構成することができる。

- [0028] 多孔板13の孔の大きさは、塩素ガスを分散させるために必要なガス流量と圧力損失から規定することができる。多孔板13の孔の個数は孔の径によって異なってくるが、たとえば2m程度の直径を有する分散盤では、50〜100個程度が好ましい範囲とされる。このような多孔板13を用いることによりノズル11Aから供給される塩素ガスを充填層14に対して均一に供給することができる。
- [0029] 充填層14は、酸化物や窒化物、あるいはこれらの材料の複合物であるセラミック粒子から構成することができる。上記材料としては塩素ガスと反応し難い、シリカあるいはアルミナが好適である。
- [0030] さらに、前記シリカの中でも熔融シリカを用いることがより好適である。熔融シリカは、高温で熔融処理されているため耐熱性の点で優れており、しかも熱膨張係数も小さいため、塩化炉の運転中に充填層14を構成するセラミック粒子の粉化を効果的に抑制することができる。
- [0031] 熔融シリカの純度は高いほど好ましく、99.5%もしくはそれ以上の純度が好ましいとされる。また、気孔率もできるだけ小さい方が好ましく、気孔率が0.1%以下の熔融シリカを用いることが好ましい。
- [0032] 上記セラミック粒子の粒径は、5〜100mmが好ましく、10〜50mmであることが更に好ましいとされる。セラミック粒子の粒径が小さくなるに従って、充填層14から排出される塩素ガスの気泡が微細になる。その結果、充填層14から排出された塩素ガスと前記充填層上部に接している鉬石やコークスとの接触効率が改善されて好ましいとされる。しかし、該セラミック粒子の粒径が10mm未満になると、塩素ガスのエネルギーを受けて流動層4中に飛散して好ましくない。
- [0033] 一方、粒子径が大きくなると、充填層14から排出される塩素ガスの気泡径が大きくなり、分散盤Bの直上に形成された流動層4中に原料の分散状態を劣化させるおそれがあり好ましくないからである。したがって、分散盤Bを構成するセラミック粒子の粒径は10〜50mmとすることが好ましく、このような範囲のセラミック粒子を分散盤Bに充填することにより塩素ガスを原料に対して効率よく分散させることができる。また、原料層中への飛散ロスも効果的に抑制することができる。



- [0034] 前記充填層14を構成するセラミック粒子の大きさは、最終的には、充填層全体の嵩密度が $1.0\sim 5.0\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲に入るよう選択することが好ましく、更に、 $1.0\sim 2.0\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲に選択することがより好ましいとされる。嵩密度が上記範囲未満の場合には、塩素ガスの気泡径が大きくなり、分散性が低下して鉍石と塩素ガスとの反応効率が低下するおそれがあり、好ましくない。
- [0035] 前記嵩密度が上記範囲を超える場合には、塩素ガスの通気抵抗が大きくなり充填層での塩素ガスの圧力損失が大きくなり、塩素ガスの背圧が上昇して、好ましくない状況を招く。
- [0036] 前記セラミック粒子の形状は、特に限定されるものではなく、球状や平板状等を採用することができる。また、塊状のセラミック材料を粉砕して得られる不定形のセラミック粒子を使用することもできる。なお、前記セラミック粒子を筒状容器壁12に充填するに際して、セラミック粒子を多孔板13上で一様になるように振り分けて、筒状容器壁12の頂部まで敷き詰めるよう配置することが好ましい。
- [0037] この場合、セラミック粒子の充填の際、粒子間に隙間がなくなるように分散盤Bの全体に振動を与え、充填密度を高めてもよい。このような振動を与えることにより、充填層14をより均一かつ高密度に形成することができ、これにより塩素ガスの分散状態をより均一に保持することができる。
- [0038] 充填層14内を構成するセラミック粒子は、 $10\sim 50\text{mm}$ の粒径を有していることが好ましく、充填層14の上部には粒径の大きい粒子を、また下部には粒径の小さい粒子を配置することが好ましい。
- [0039] このようなセラミック粒子の配置をとることで充填層14を構成するセラミック粒子が流動層4に散逸して消費することを効果的に抑制できる。その結果、塩素ガスの分散状態が長期に亘り良好に保持され、塩素ガスの排ガス処理コストも削減することができる。
- [0040] 図3は、本発明に係る耐塩素部材15を分散盤Bの周囲に配設した筒状の容器壁12の内面に組み込み、この分散盤Bを塩化炉底部に組み込んだ状態を表している。容器壁12の内周には、容器壁12の全長に亘り、耐塩素部材15が取り付けられている。多孔板13および容器壁12で囲まれる領域には、耐塩素ガス性を有するセラミッ

ク粒子14が充填され、塩素ガスの分散層を形成している。

- [0041] 多孔板13の下方にはウインドボックス11が係合されており、ウインドボックス33には、塩素ガス導入のためのノズル11Aが装着されている。
- [0042] 図5は、図3のC-C線断面図である。図5に示すように、耐塩素部材15は、容器壁12の内面の円周方向の全長に亘って取り付けられている。耐塩素部材15は、容器壁12に対して密着配置されているのみならず、円周方向に沿って耐塩素部材15同士が相互に密着している。図6は、容器壁12に密着配置された耐塩素部材を壁に対向する方向から見た例である。図6に示すように、耐塩素部材15のセグメント(繰り返し構成単位)が相互に凸部と凹部を隣接させて密着し、水平方向に連設されている。
- [0043] 本発明の耐塩素部材15の底部は、必ずしも図3に示すように容器壁12全体に密着配置する必要はなく、例えば図4に示すように、容器壁12の下部においてはセラミック粒子14が直接容器壁12に接するように構成しても良い。
- [0044] 本発明の耐塩素部材15を容器壁12に密着配置させる配置形態としては、図6(A)および(B)に示すように、耐塩素部材を矩形状のセグメント、あるいは耐塩素部材の凸部が隣接する耐塩素部材の凹部に嵌まるような形状のセグメントとし、このセグメントを水平方向に相互に連設させ、図5に示すように容器壁12の全周に渡って配置することが好ましい。このようにセグメントを配置することで、容器壁12の曲面形状に沿って耐塩素部材を密着させることができ、多孔板13から噴出した塩素ガスが耐塩素部材の接合部内を伝って塩化炉本体の内面を構成する耐火物の侵食も効果的に抑制することができる。セグメントとしては図6に挙げた形状のもの以外にも繰り返し隣接させて密着配置できる形状であれば任意の形状とすることができる。
- [0045] さらに、図6で示した1段のセグメントを複数段用いて鉛直方向に密着配置させても良く、また、鉛直方向にも凸部と凹部を有するセグメントを用いて、水平方向・鉛直方向共に密着配置してもよい。
- [0046] 本発明の分散手段のうち、耐塩素部材15で容器壁12を保護した層(以下、「保護層」と称する場合がある)の内径は、容器壁12の内径に対して、80〜95%の範囲に入るように構成することが好ましい。保護層の内径が80%以下になると、保護層の厚みが増して容器壁12の保護性能が向上するものの、塩素ガスが噴出する多孔板13

の面積が減少するため分散盤内を通過する塩素ガスの空塔速度が上昇して分散盤内に保持されたセラミック粒子が飛散して好ましくない。一方、保護層の内径が容器壁12の内径に対して95%を超えるようになると、保護層の厚みが不足し、容器壁12への保護性能が低下し好ましくない。

- [0047] 保護層に用いる耐塩素部材15は、塩素ガスの吹き抜けによる塩化炉本体側壁への影響を低減するため、できる限り緻密な方が好ましい。しかしながら、分散盤側壁の保護層として用いるには、図4に示すようにレンガ状の成型体を用いる方が実用的であり、気孔率が小さすぎると熱衝撃に弱くクラックの入るおそれがあるため、ある程度の気孔率を持たせる方が好ましい。具体的には、5〜15%程度の気孔率を持たせる方が好ましい。ただし、気孔率が過度に大きすぎると、耐塩素部材の気孔内を塩素ガスが通過して、容器壁12への塩素ガスのアタックを招き好ましくない。
- [0048] 耐塩素部材15の下端は、図4に示すような矩形でも良いが、図7に示すように内部を斜めに形成しても良い。このように耐塩素部材15の下部を斜めに形成しておくことで、塩素ガスの流通時に耐塩素部材15に加えられる抵抗を小さくすることができる。
- [0049] 本発明の耐塩素部材15の材質は、熔融シリカ、窒化ケイ素、あるいはアルミナで構成することが好ましいが、耐塩素ガス性の優れた熔融シリカを用いることが更に好ましい。
- [0050] 前記耐塩素部材15を構成する熔融シリカは純度が高いほど好ましく、99.5%以上の純度を有していることが好ましい。
- [0051] 前記セラミック粒子を保持する容器壁12および多孔板13を構成する材料は特に制限されないが、耐久性、耐高温性および加工性を有することが求められ、そのような材料としては、炭素鋼やステンレス鋼が好ましい。
- [0052] また、容器壁12および多孔板13の内面は、前述した耐塩素部材15を構成するシリカあるいはアルミナで予めコーティングしておいても良い。このようなコーティング処理を行っておくことで、耐塩素ガス性を向上させることができ、その結果、塩化炉の寿命延長に資することができる。コーティング層は、例えば、溶射により構成することができる。
- [0053] 図2に示す従来の分散盤においては、多孔板13から充填層に供給された塩素ガス

の一部が容器壁12と接触して、該容器壁12の腐食損耗を助長する場合があった。加えて、該容器壁12の腐食損耗の進行に伴ない、塩化炉内壁レンガが塩素ガスと直接接触するようになり、塩化炉本体の腐蝕損耗を招く場合もあった。しかし、図3もしくは図4に示すような本発明に係る分散盤では、耐塩素ガス性に優れた耐塩素部材15が容器壁12の内面密着配置されているので塩素ガスによる腐食損耗が効果的に抑制される。その結果、四塩化チタン製造装置を長期にわたって安定したに操業を継続することが可能となる。

[0054] (2) 実施形態の動作

図2に示した上記構成の分散盤Bにノズル11Aから導入された塩素ガスは、多孔板13の孔部を通過してセラミック粒子からなる充填層14内に供給される。充填層14に供給された塩素ガスは、充填層14を構成するセラミック粒子の間隙を通過することにより均一に分散される。均一分散された塩素ガスは、充填層14の直上に形成された鉍石とコークスから構成された流動層4に供給される。

[0055] この場合、本実施形態の充填層14は気孔率が小さく、しかも純度の高いセラミック粒子から構成されているため、塩素ガスとの反応による腐蝕損耗が抑制される。その結果分散盤Bの長寿命化を図ることができる。加えて、分散盤Bの直上に形成されたコークスと鉍石から構成された流動層4に対しても塩素ガスの均一な分散状態を長期間にわたり維持することができる。

[0056] このように本発明に係る分散盤を用いることで均一な塩素ガスの分散状態を長期間にわたり安定して保持することができる。その結果、鉍石やコークスで構成された流動層の流動状態を安定させることができる。また、鉍石やコークスと反応せず流動層から散逸する塩素ガス量も効果的に抑制することができる。

[0057] なお、塩素ガスは、鉍石やコークスとの反応によってガス量が減少するものの四塩化チタンガスと共に一酸化炭素ガスおよび二酸化炭素ガスが生成してガス量の変動が小さいので、流動層全体は、安定した流動状態が保持される。

[0058] 塩素ガスは、前記したように分散盤Bの上面に配置した多孔板13からセラミック粒子14で構成された充填層に導入されて均一に分散され、該充填層の上部に形成された流動層4に分散供給される。

[0059] セラミック粒子14で構成された充填層を保持する容器壁12の内面には溶融シリカで構成した耐塩素部材15にて内張りされているため、多孔板13から導入された塩素ガスが容器壁12に直接接触することはなく、従来見られたような容器壁12が腐蝕損耗し、その結果、塩素ガスが塩化炉本体内壁の腐蝕損耗を助長させるという事態も効果的に回避することができる。

[0060] 以上のようにして本実施形態の四塩化チタンの製造装置では、四塩化チタンを長期間にわたって安定的かつ効率的に製造することができる。

[0061] 以上、実施形態を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、種々の変形が可能である。たとえば、分散盤Bの形状や、多孔板13の孔の形状等は、適宜設定して使用することができる。また、上記塩素化原料が金属シリコンあるいはタンタルである場合においても本発明を効果的に前記した実施形態に適用することができる。

[0062] [実施例]

以下、具体的な実施例を参照して本発明をさらに詳細に説明する。

(試験・装置条件)

1) セラミック粒子

材質: 溶融シリカ (純度99.8%、気孔率0.1%以下)

粒径: 10~50mm

2) ウインドボックス

材質: 炭素鋼 (SS400)

外径: 2000mm

3) 耐塩素部材

材質: 溶融シリカ (純度99.8%、気孔率11%)

4) 塩素ガス

原料: 塩化マグネシウムの電解により生成した塩素ガス。

塩素濃度: 95%

流量:  $20\text{m}^3/\text{分}$  (3000t- $\text{TiCl}_4$ /月・炉相当)

5) 鉍石

品種:合成ルチル

TiO<sub>2</sub> 純度:96%

6) コークス

品種:石油系カルサインドコークス

### 実施例 1

[0063] 図3に示す分散盤Bの多孔板13の上に、容器壁12の内側を埋めるようにして、密度 $2.7\text{g}/\text{cm}^3$ の溶融シリカ(純度99.8%、気孔率0.1%以下)からなる粒径10〜50mmのセラミック粒子を一様に振り分けて、容器壁12の頂部まで敷き詰めることにより嵩密度が $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ の充填層を形成した。このような充填層を配置した分散盤を塩化炉に装着後、その塩化炉を18ヶ月間運転した。運転終了後、分散盤の充填層を解体して調査した結果、前記分散盤を構成する溶融シリカ層の表層部が一部飛散した形跡はあったものの全体としては初期の状態が維持されていた。また、塩化炉から排出されたガスのなかに未反応塩素ガスが混入した場合に検知する警報の発生もなかった。

### 実施例 2

[0064] 図3に示した装置を用いて、上記条件のもとにチタン鉱石を塩素化して四塩化チタンを製造した。塩素化に際しては、分散手段上部にチタン鉱石とコークスを充填してこれらからなる層を形成させた後、所定量塩素ガスを供給して四塩化チタンを製造した。四塩化チタンの製造開始から、3ヶ月、6ヶ月、9ヶ月および12ヶ月のタイミングで塩化炉本体の壁面温度を計測したが、顕著な温度上昇は認められなかった。これは塩化炉内壁レンガの腐蝕損耗が進行していないことを示している。塩化炉の運転開始から18ヶ月後、塩化炉を停止して塩化炉本体の内壁を観察したが、大きな損傷が見られなかったので、一部補修後、次の運転に供した。また、分散手段を通過する塩素ガスの圧力損失も安定しており、分散手段の多孔板およびセラミック粒子の充填層等に閉塞は認められなかった。

### [比較例1]

[0065] 分散盤の充填層の材料として従来のような溶融シリカ質耐火物(純度99.5%、気孔率1.3%)で構成した小塊(粒径10〜50mm)を使用した以外は上記実施例1と

同じ条件で塩化炉を運転した。その結果、使用開始から12ヶ月経過した頃から、塩化炉で生成した四塩化チタンガスの冷却系において未反応塩素ガスの発生に伴う警報の発生頻度が高まったため、塩化炉の運転を停止して分散盤の状態を確認した。その結果、運転当初分散盤の頂部まで敷き詰めてあった自然石英の約50%が消失していた。

[比較例2]

[0066] 耐塩素部材15として比較例1に用いた熔融シリカ質耐火物を密着配置し実施例2と同じ装置および条件で、四塩化チタンの製造を開始した。製造開始から、3ヶ月、6ヶ月、9ヶ月、12ヶ月のタイミングで塩化炉本体の壁面温度を計測したところ、運転開始9ヶ月目から炉壁の温度上昇がみとめられ、塩化炉内壁レンガの損耗が進行しているものと判断した。このため運転開始から10ヶ月目で炉を停止して塩化炉内部を調査したところ、分散手段外周部上方の塩化炉本体の内壁が塩素ガスの腐食によると思われる損傷を大きく受けていた。

[0067] このような本実施例の結果から判るように、本発明で使用する分散盤を構成する充填層を耐塩素ガス性に優れた熔融シリカ粒子単味で構成することにより、従来の熔融シリカ質耐火物を用いる場合と比較して優れた耐久性を示すことが確認された。

産業上の利用可能性

[0068] 本発明は、チタン鉱石を塩素化して四塩化チタンを製造するような金属塩化物製造用塩化炉の分散装置として好適である。

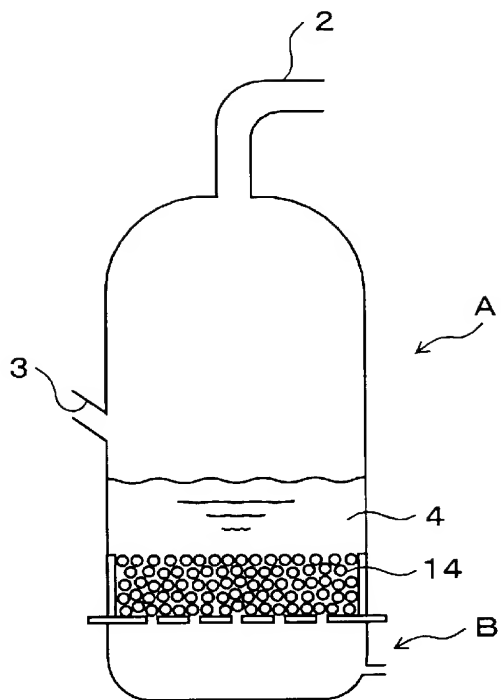
### 請求の範囲

- [1] 金属酸化物または金属を含む原料に塩素ガスを接触させ、塩素化することにより製造する金属塩化物の製造装置において、  
上記原料が塩素ガスにより塩素化される塩化炉と、  
この塩化炉内に配設されるとともに、上記原料に対して塩素ガスを分散して供給するための分散盤とを備え、  
この分散盤は、高純度のセラミック材料からなる固体粒子の充填層を備えたことを特徴とする金属塩化物の製造装置。
- [2] 前記分散盤は、多数の孔を有する多孔板を備え、この多孔板を通じて前記塩素ガスが前記充填層に導かれることを特徴とする請求項1に記載の金属塩化物の製造装置。
- [3] 前記分散盤は、上記多孔板と、この多孔板上に設けられた筒状の容器壁とを備え、この筒状の容器壁の内面に、耐塩素部材を密着配置したことを特徴とする請求項1または2に記載の金属塩化物の製造装置。
- [4] 前記筒状の容器壁の内面に密着配置させた耐塩素部材は、互いに隣接する複数のセグメントからなり、  
上記セグメントは、両端にそれぞれ凸部および凹部を有し、上記セグメントの凸部は、隣接するセグメントの凹部と隣接して互いに嵌め込まれ、上記容器壁の内面全周に渡って水平方向に連設されていることを特徴とする請求項1〜3のいずれかに記載の金属塩化物の製造装置。
- [5] 前記容器壁の内周に水平方向に連設された前記耐塩素部材からなる複数のセグメントを鉛直方向にも複数段配置することを特徴とする請求項4に記載の金属塩化物の製造装置。
- [6] 前記耐塩素部材で前記容器壁の内面をコーティングすることを特徴とする請求項2〜5のいずれかに記載の金属塩化物の製造装置。
- [7] 前記分散盤の充填層に用いるセラミック材料は、窒化ケイ素、アルミナ、および溶融シリカのうちの少なくとも1種であることを特徴とする請求項1〜6のいずれかに記載の金属塩化物の製造装置。

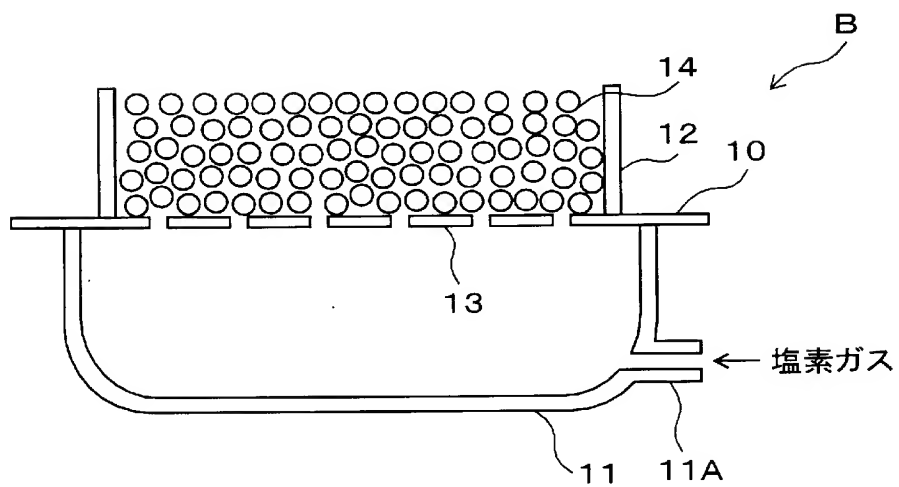


- [8] 前記分散盤の充填層に用いるセラミック材料からなる固体粒子の粒径は、5～100 mmであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の金属塩化物の製造装置。
- [9] 前記分散盤の充填層に用いるセラミック材料の固体粒子の嵩密度は、1～5g/cm<sup>3</sup>であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の金属塩化物の製造装置。
- [10] 前記耐塩素部材は、溶融シリカ、窒化ケイ素、あるいはアルミナからなることを特徴とする請求項3～6のいずれかに記載の金属塩化物の製造装置。
- [11] 前記分散盤の充填層に用いるセラミック材料の純度が99.5%以上で、かつ気孔率が0.1%以下であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の金属塩化物の製造装置。
- [12] 前記耐塩素部材に用いるセラミック材料の純度が99.5%以上でかつ気孔率が5～15%であることを特徴とする請求項10に記載の金属塩化物の製造装置。
- [13] 前記金属酸化物また金属からなる原料に塩素ガスを供給し、この塩素ガスで前記原料を流動しながら塩素化することを特徴とする請求項1に記載の金属塩化物の製造装置。
- [14] 前記金属酸化物または金属からなる原料を充填した固定層に、塩素ガスを供給し、この塩素ガスで前記原料を塩素化することを特徴とする請求項1に記載の金属塩化物の製造装置。
- [15] 前記金属酸化物原料がチタン鉱石であることを特徴とする請求項1に記載の金属塩化物の製造装置。
- [16] 前記金属原料がシリコンまたはタンタルであることを特徴とする請求項1に記載の金属塩化物の製造装置。
- [17] 前記金属塩化物が塩化チタン、塩化シリコン、または塩化タンタルであることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載の金属塩化物の製造装置。

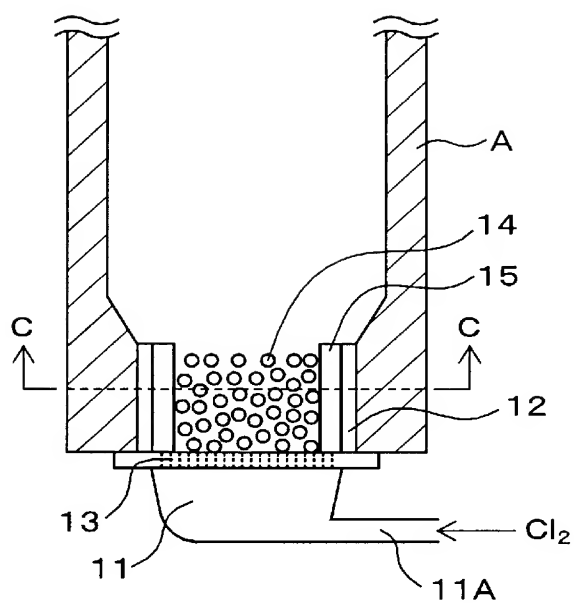
[図1]



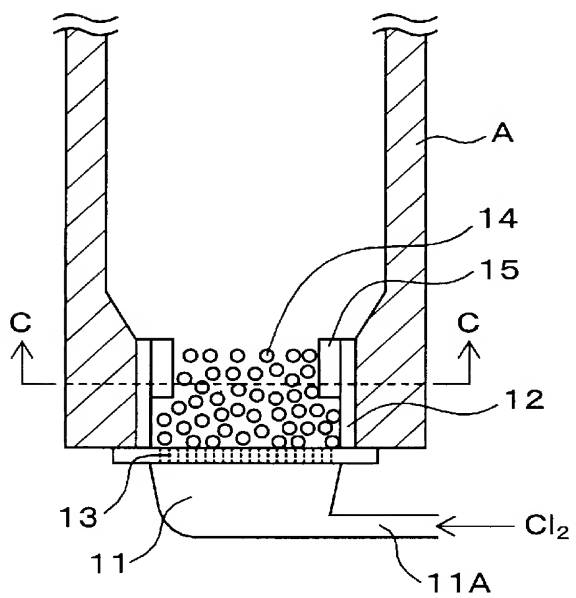
[図2]



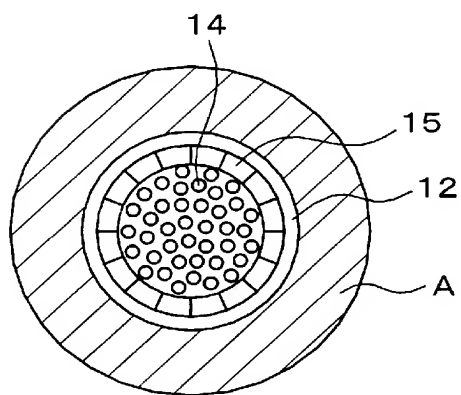
[図3]



[図4]



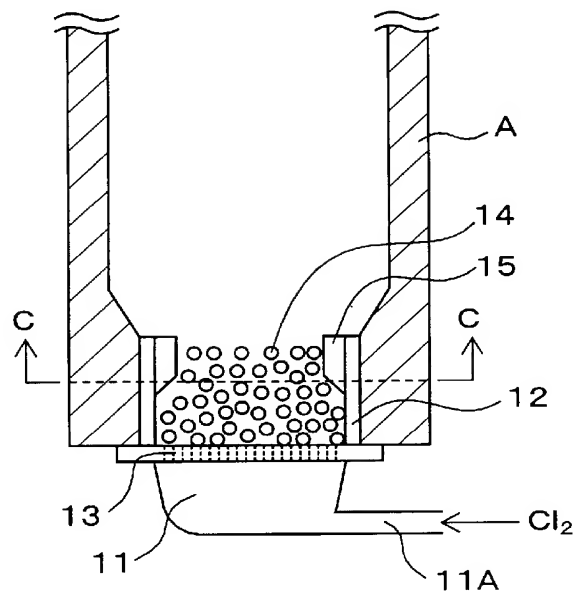
[図5]



[図6]



[図7]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002594

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C01G23/02, C01G35/02, C01B33/107

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C01G1/00-57/00, C0B33/107, B01J8/24, B01J8/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 6776/1987 (Laid-open No. 115435/1988) (Osaka Titanium Co., Ltd.), 25 July, 1988 (25.07.88), Description, pages 2 to 11 (Family: none)	1-17
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 83316/1988 (Laid-open No. 10437/1990) (Osaka Titanium Co., Ltd.), 23 January, 1990 (23.01.90), Description; pages 1 to 2 (Family: none)	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 May, 2005 (13.05.05)

Date of mailing of the international search report

31 May, 2005 (31.05.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/002594

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 58-156535 A (Tioxide Group PLc.), 17 September, 1983 (17.09.83), Description; pages 2 to 4; drawings & DE 3303099 A & GB 2115802 A	1-17
Y	JP 11-190591 A (Tokyo Gas Co., Ltd.), 13 July, 1999 (13.07.99), Description; pages 2 to 3; Figs. 1, 3 (Family: none)	1-17
Y	JP 11-190590 A (Tokyo Gas Co., Ltd.), 13 July, 1999 (13.07.99), Description; pages 2 to 3; Fig. 2 (Family: none)	1-17
A	JP 5-254837 A (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), 05 October, 1993 (05.10.93), (Family: none)	1-17

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C01G23/02、C01G35/02、C01B33/107

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C01G1/00-57/00 C01B33/107、B01J8/24、B01J8/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	日本国実用新案登録出願62-6776号 (日本国実用新案登録出願公開63-115435号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (大阪チタニウム製造株式会社) 1988. 07. 25、明細書第2頁~第11頁 (ファミリーなし)	1-17
Y	日本国実用新案登録出願63-83316号 (日本国実用新案登録出願公開2-10437号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (大阪チタニウム製造株式会社) 1990. 01. 23、明細書第1頁~第2頁 (ファミリーなし)	1-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 05. 2005

国際調査報告の発送日

31. 5. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4 G

9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	し)	
Y	JP 58-156535 A (タイオキサイド・グループ・ピーエルシー) 1983. 09. 17 明細書第2頁～第4頁、図 & DE 3303099 A & GB 2115802 A	1-17
Y	JP 11-190591 A (東京瓦斯株式会社) 1999. 07. 13 明細書第2頁～第3頁、図1, 図3 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP 11-190590 A (東京瓦斯株式会社) 1999. 07. 13 明細書第2頁～第3頁 図2 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 5-254837 A (石原産業株式会社) 1993. 10. 05 (ファミリーなし)	1-17